

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-120649

(43)Date of publication of application : 22.09.1981

(51)Int.Cl.

C07C 87/64
C07C121/48
// H01B 1/12
H01L 35/24

(21)Application number : 55-022958

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.02.1980

(72)Inventor : MISUMI SOICHI
SAKATA YOSHIMITSU
NATSUME FUMITSUGU
ENOKI TOSHIAKI

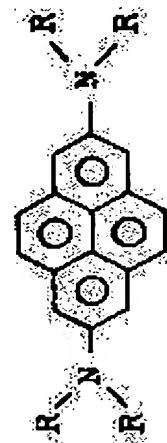
(54) 2,7-BIS DIALKYLAMINO PYRENE-TETRACYANOQUINODIMETHAN COMPLEX

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The titled complex expressed by the formula (R is alkyl).

USE: An electrically conductive material and a material for a heat-sensitive sensor, etc.

PROCESS: A hot tetracyanoquinodimethan solution in acetonitrile is dropped to a hot solution of 2,7-bis (dimethylamino)pyrene in acetonitrile, and the deposited precipitate is filtered. The resultant precipitate is then washed with acetonitrile to afford the complex of the formula.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPIE

일본공개특허공보 소56-120649호

[첨부그림 1]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭56-120649

⑫ Int. Cl.
C 07 C 87/64
121/48
// H 01 B 1/12
H 01 L 35/24

識別記号
厅内整理番号
7118-4H
7731-4H
6730-5E
6603-5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月22日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレン-1-テトラシアノキノジメタン錯体

⑮ 発明者 夏目文嗣
和歌山市西小二里三丁目2番21号

⑯ 特願 昭55-22958

⑯ 発明者 横敏明

⑰ 出願 昭55(1980)2月26日

岡崎市明大寺町字坂下11番地72

⑱ 発明者 三角莊一

⑲ 出願人 三菱化成工業株式会社

豊中市緑丘一丁目18番3号

東京都千代田区丸の内2丁目5

⑳ 発明者 坂田祥光

番2号

吹田市桃山台一丁目1番

㉑ 代理人 弁理士 長谷川一 外1名

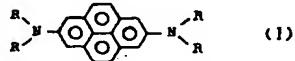
明細書

1. 発明の名称

2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレン-1-テトラシアノキノジメタン錯体

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



(式中 Rはアルキル基を表わす)

で示される2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンとテトラシアノキノジメタンとの1:1錯体

3. 発明の詳細な説明

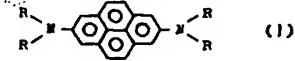
本発明は2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンとテトラシアノキノジメタンとの1:1錯体に関するものである。

近年、テトラシアノキノジメタン(以下TCNQといふ)をアクセプターとする電荷移動錯体が高い導電性を示すことが見出され、各種のドナ

ーとの組合せによるTCNQ錯体の研究がなされているが、その多くは、比抵抗が導度の低下と共に増加する、いわゆる半導体的挙動を示すものである。

本発明者は、TCNQ錯体に適した各種ドナーについて検討を行ない、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンとTCNQとの1:1錯体が、他の多くの錯体と異り、比抵抗が導度の低下と共に減少する、いわゆる金属的有機化合物の性質を示すことを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の發明は、一般式(I)



(式中、Rはアルキル基を表わす)

で示される、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンとTCNQとの1:1錯体である。

一般式(I)におけるR(アルキル基)としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等の低級アルキル基が挙げられる。

BEST AVAILABLE COPY

[첨부그림 2]

本発明の TCNQ 錠体は、抵抗値がかなり低く、又、例えば 2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレン-TCNQ 錠体では、類似化合物のテトラメチルエーフェニレンジアミンやノーニジアミノビレンの TCNQ との錠体が、当量低下と共に比抵抗が増加するなどとは異なり、強度低下と共に比抵抗の値は低下し、いわゆる金属的有機化合物の挙動を示す。

従つて、本発明の TCNQ 錠体は、導電材料や感熱センサー等の材料としてきわめて有用である。

本発明の TCNQ 錠体は、通常の TCNQ 錠体の製造方法により製造することができる。

例えば、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンのアセトニトリル溶液と TCNQ のアセトニトリル溶液を混合することにより、錠体の結晶が生成する。

2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ビレンは斬新な化合物であり、例えば参考例に記載した方法により製造できる。

量り方 (定量的)

2,7-ジアジドカルボエーテル-[2.2]メタシクロファン 6.43g (2.0 mmol) を加熱還流している黒水ベンゼン 5ml に加え、4時間煮ぬする。冷却後、減圧蒸留を加え、1時間加熱還流する。ベンゼンを留去し、析出する褐色固体をろ別し、ろ液に水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性とし、析出する沈殿をろ別水洗すると 2,7-ジアミノ-[2.2]メタシクロファン 2.9g (収率 45%) が得られた。

2,7-ジアミノ-[2.2]メタシクロファン

NMRスペクトル(CDCl_3) δ: 6.40(s, J=1.5Hz, #B)
4.06(t, J=1.5Hz, 2H), 3.2(br,s,
#B), 2.9(t, J=2.0Hz, AB, J=2.0Hz,
#B) ppm

参考例 2 2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレンの製造

2,7-ジアミノ-[2.2]メタシクロファン 2.6g (0.15 mmol) をリン酸トリメチルノベキとし、窒素気流下約120℃で10時間煮拌し、冷却後水酸化ナトリウムヨウの水 (2

時間) 120649(2)

参考例 1 2,7-ジアミノ-[2.2]メタシクロファンの製造

2,7-ジホルミル-[2.2]メタシクロファン
2.202g (2.2 mmol) をアセトン 20ml に溶解し、三酸化クロムヨウの強酸 (濃硫酸 2.2 ml + 水 10ml) 溶液を氷冷下に滴下し、滴下終了後室温で2時間搅拌した。水を加えて生成する沈殿をろ取、水洗した。2,7-ジカルボキシ-[2.2]メタシクロファン 1.310g (収率 72%) が得られた。

2,7-ジカルボキシ-[2.2]メタシクロファン

IRスペクトル: 1670 cm⁻¹ (C=O)

2,7-ジカルボキシ-[2.2]メタシクロファン 6.43g (2.0 mmol) をオニールクロリド 20ml と混合し、4時間加熱還流し、減圧下オニールクロリドを留去する。テトラヒドロフラン 20ml を加え、氷冷下ナトリウムアソド 0.33g の水 (2ml) 溶液を滴下し、1時間搅拌する。水を加えると 2,7-ジアジドカルボニル-[2.2]メタシクロファンが沈殿する。収

率 2.0g (定量的)

2,7-ジアミノ-[2.2]メタシクロファン 6.43g (2.0 mmol) を加熱還流している黒水ベンゼン 5ml に加え、4時間煮ぬする。冷却後、減圧蒸留を加え、1時間加熱還流する。ベンゼンを留去し、析出する褐色固体をろ別し、ろ液に水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性とし、析出する沈殿をろ別水洗すると 2,7-ジアミノ-[2.2]メタシクロファン 2.9g (収率 45%) が得られた。

2,7-ビス(ジメチルアミノ)-2,7,10-テトラヒドロビレン

NMRスペクトル(CDCl_3) δ: 6.54(s, #B), 2.86(s,
#B), 2.72(s, 1/2B) ppm

2,7-ビス(ジメチルアミノ)-2,7,10-テトラヒドロビレン
ノベキと 2 当量バラジウム
-1 沸騰後 0.05M を、デカリン 2ml 中、窒素気流下、10時間加熱還流する。ベンゼンを加え、バラジウム-活性炭をろ別し、ろ液から 4 種定種酸で抽出し、塩酸鉛を水酸化ナトリウムでアルカリ性とし、塩化メチレンで抽出する。塩化メチレン層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥を留去し、シリカゲルカラムクロ

BEST AVAILABLE COPY

[첨부그림 3]

マトグラフにより分離すると、2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレンヨウ(収率20%)が得られる。

2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレン

又はブリスマ状結晶

溶液は螢光を有する

UVスペクトル λ_{max} 355

IRスペクトル(CDC₂) δ : 7.28(s, 6, NH), 7.33(s,

6H), 7.17(s, 12H) ppm

D.P. 223~247(エタノール再結晶エーテル→キサン再結)

UVスペクトル(エタノール) λ_{max} 359nm(ε131000)

318nm(ε 13000)

328nm(ε 12000)

346nm(ε 23000)

403nm(ε 2300)

元素分析(重量%) C H N

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ としての計算値 83.30 6.97 9.71

分析値 83.08 6.93 9.63

実施例 2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレン
一ナトラシアンキノジメタン鉛体の製造

特開昭56-120649(3)

2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレンヨウ(0.021mmol)の酢アセトニトリル(3ml)溶液に、テトラシアンキノジメタンヨウ(0.025mmol)の酢アセトニトリル(3ml)溶液を滴下し、析出する沈殿をろ取し、アセトニトリルで洗浄すると、2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレン一ナトラシアンキノジメタン鉛体1.0gが得られる。

暗赤色結晶

D.P. 230℃以上(分解)

IRスペクトル 3220cm⁻¹(CS)

UVスペクトル(ジメチルスルホキシド) λ_{max} : 295, 318,

333, 349, 404, 700~900nm

元素分析(重量%) C H N

1:1鉛体としての計算値 78.03 6.91 17.06

分析値 77.88 6.90 16.94

応用例

2,7-ビス(ジメチルアミノ)ビレンとTCHQの1:1鉛体の粉末を加圧成形して比抵抗を測定した所、 $\rho = 160 \Omega \cdot \text{cm}^2(13^\circ\text{C})$ であつた。

この粉末鉛体の比抵抗の温度依存性を測定した所、表の様になり、比抵抗は温度の低下と共に減少し、有機半導体というよりは金属的有機化物としての性質を示す。

表 / 比抵抗の温度依存性

温度(°K)	比抵抗(Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
84	131.6
99	135.4
110	137.5
122	140.3
132	142.3
144	143.3
159	147.3
170	150.3
182	152.7
195	155.0
209	157.0
220	160.5
233	161.9
246	160.4
260	160.7
273	161.5